

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-003701

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/04

(21)Application number : 09-151097

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1997

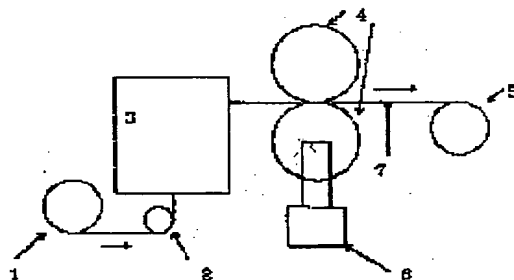
(72)Inventor : MORITA KIMIHIRO
YAMAMOTO TAKAHIRO

(54) MANUFACTURE OF BATTERY ELECTRODE AND EQUIPMENT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery electrode with high bulk density and a smooth surface through less pressing number and light pressing by preheating a laminate prepared by applying an electrode mix to one side or both sides of a metal foil current collector, before it is pressed or heat-roll pressed.

SOLUTION: A laminate 7 is successively fed from a winding out roll 1, where the laminate 7 is wound and stacked, and sent to a preheating part 3 through a guide 2. The laminate 7 is passed on a plurality of small diameter heating drums or on a large diameter heating drum, having the dimension capable of entering the preheating part 3, heated once, then sent to a heat press roll 4, without the temperature is not being lowered much. The laminate 7 is heated and at the same time pressed with the heat press roll 4 comprising two heating rolls and a hydraulic cylinder 6. The heated and pressed laminate 7 is wound with a winding roll 5.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-3701

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) IntCl.⁶

H 0 1 M 4/04

識別記号

F I

H 0 1 M 4/04

Z

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-151097

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月9日

(71) 出願人

000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者

守田 公裕

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者

山本 高弘

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

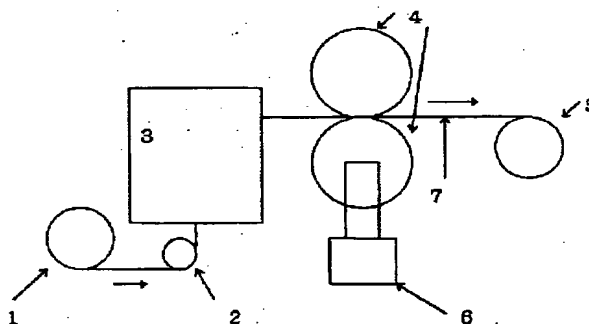
旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 電池電極の製造方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 電極合剤を塗布した積層体の密度を容易に向上させる電池電極の製造方法及びその装置を提供するものである。

【解決手段】 電極合剤を塗布した積層体を予備加熱した後、加熱ロールプレスすることを特徴とする電池電極の製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体上に活物質とバインダーを含む電極合剤を形成してなる電池電極の製造方法において、前記集電体上に電極合剤を塗布した積層体を予備加熱し、次いで積層体を加圧プレスすることを特徴とする電池電極の製造方法。

【請求項2】 加圧プレスは加熱ロールプレスであることを特徴とする請求項1記載の電池電極の製造方法。

【請求項3】 集電体上に活物質、バインダーを有する電極合剤が形成された電池電極を製造する装置であって、集電体上に電極合剤が塗布された積層体を送り出す巻出し手段と、前記積層体を予備加熱する予備加熱手段と、予備加熱された積層体を加熱、加圧する加熱加圧手段とを備えたことを特徴とする電池電極の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用の電極作製技術に関し、詳しくは積層捲回されてなる金属箔集電体上に、電極合剤を塗布した積層体の密度を容易に向上させる電池電極の製造方法及びその製造装置に関する。特にリチウム電池、リチウムイオン二次電池に用いるものに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電池電極は金属箔集電体上に電極合剤を塗布した後、室温で加圧プレスを行うことで高密度を高めていた。この方法では、より高い高密度を得るためには、圧力を高め、さらにプレス回数を増やすために結果として無理なプレスが行われるため活物質の破壊や集電体箔の破壊、また粒子の脱落等の問題が生じていた。そこで活物質間どうし、活物質と集電体間を結合させる目的で添加したバインダーを加熱し流動化させた状態で加圧することで高密度を高めること、すなわち加熱ロールを用いた加熱ロールプレスが提案されている。

(特開平5-129020号公報)

しかしながら、加熱ロールプレスだけでは伝熱が不十分であり、目的とする高密度を容易に得られていない。一方、伝熱を充分にとるためにプレス速度を遅くするのは、生産性が悪くなるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、この様な問題点を解消するためになされたものであって、金属箔集電体上に電極合剤を塗布した積層体を予備加熱した後、加圧プレスを行うことであり、より好ましくはこの加圧プレスが加熱ロールプレスであり、これを併用することにより、少ないプレス回数、軽いプレス圧で高密度の高い平滑な表面を有する電池電極を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の電池電極の製造方法は、帯状の金属箔集電体に電極合剤を片面または両

面に塗布してなる、一般的な積層捲回されてなる電池における、電池電極の製造方法であって、金属箔集電体およびその片面または両面に電極合剤を塗布した積層体をプレスまたは加熱ロールプレスする前に予備加熱する事の特徴とするものである。

【0005】本発明の予備加熱装置としては、一般的な加熱装置で良いが短時間で塗膜温度の昇温が可能で、さらにロールプレスの瞬間まで電極合剤の流動性を失わない程度に塗膜の温度を維持できる点から、予備加熱用恒温層中に一つの大きなドラムか或いは小さいドラムを数個配置する事が好ましい。予備加熱温度としては、電極合剤の融点温度より50℃程度低くすることが好ましい。

【0006】このような構成により、少ないプレス回数、軽いプレス圧で高密度の高い平滑な表面を有する電池電極が得られる。本発明で用いる電極は、正極活物質として下記の化学組成式(1)で示される酸化物が挙げられる。

化学組成式(1): $Li_xM_yN_zO_2$ (Mは遷移金属の少なくとも一種を表し、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表し、 x, y, z は各々 $0.05 < X < 1.10$, $0.85 < Y \leq 1.00$, $0 \leq Z < 0.10$ の数である。)

本発明の正極の活物質に好ましく用いられる酸化物としては、化学組成式 $Li_xM_yN_zO_2$ (Mはコバルト、ニッケル、マンガン及びその他の遷移金属の一種、またはそれらの混合物を表し、NはAl, In, Snの少なくとも一種を表し、 x, y, z は各々 $0.05 < X < 1.10$, $0.85 < Y \leq 1.00$, $0 \leq Z < 0.10$) である。もっと好ましくは $LiCoSnO_2$, $LiNiSnzO_2$, $LiMnSnzO_2$ 及びこれらの混合物である。(ただし、 $0 \leq Z < 0.10$ である。)

尚、上記の化学組成式で定義した無機化合物には、 Li , MnO_2 、すなわち一般に $LiMn_2O_4$ と記述される組成の化合物も含む。また、 $Z=0$ 、すなわちAl, In, Snを含まない場合も本発明の範囲である。

【0007】本発明の正極と組み合わせられる負極の活物質としては充放電が可能なものであれば特に制限されるものではない。たとえば、特開昭62-90863号公報に記載の種々の炭素材料、真比重が $1.3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある各種の炭素材料、及び高結晶性の炭素材料である天然及び人造の各種グラファイト等があげられる。例えばこのような炭素材料としてコークス、アセチレンブラック、活性炭、ニードルコークス、メソフェーズマイクロビーズ、各種の炭素繊維、熱分解炭素、フリュードコークスがあげられる。

【0008】本発明に関わる導電助剤の材質としては、導電性が高ければ特に制限されるものではない。たとえば炭素などは導電助剤としてよく添加される材料であるが、炭素の種類には特に制限はなく、活性炭、各種の

ークス、天然及び人造の黒鉛等を用いることができる。これらの炭素のうち、その電気伝導性が良好であることから天然及び人造の各種黒鉛類が好ましい。

【0009】本発明の導電助剤の形状には特に制限はないが、球形、破砕状のものが好ましい。本発明の電池電極に用いる電極合剤は、特に制限はないが、正極・負極に関わらず種々の方法により活物質と導電助剤を気体中で混合した後に、結着剤を含む液体に分散することでスラリーを調製して作成される。その後、金属箔集電体上に塗布・乾燥して積層体とする。ただし、負極については導電助剤を用いない場合もある。

【0010】スラリーを塗布する集電体にはアルミニウムを正極に、銅を負極に用いるのが好ましい。結着剤としてはテフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種のラテックス及びアクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、フッ化プロピレン、フッ化クロロブレン等の重合体及びこれらの混合体などが用いられる。中でもフッ化ビニリデン、フッ化プロピレン、フッ化クロロブレン等の重合体が好ましい。加圧ブレスの温度は特に制限はないが、高密度を効率よくあげるためには、使用しているバインダーの融点付近、好ましくは融点+20℃～融点-20℃の範囲、より好ましくは融点-20℃の温度条件が好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例により本発明をさらに詳しく説明する。図1は加圧プレス機の一例であり、図2は図1中の予備加熱部分の一例を示したものである。図2は、図1中の3、予備加熱部の内部の例である。小径加熱ドラム8ならば複数個、大径加熱ドラム9であれば予備加熱部に入る限りの大きさの径である事が重要で、積層体が直接この加熱ドラムに接しながら移動することにより積層体の温度を短時間で目標温度まで上昇させ、更に前記ドラム径及び個数とすることで、積層体が加熱ドラムに接する時間を長くとれるため加熱ブレスロール4に達するまでの温度低下を最小限に抑えることが可能である。

【0012】図1に示すように、積層体7が捲回積層された巻出しロール1から積層体7が順次送り出され、ガイド2を介して予備加熱部3に送られる。予備加熱部3内ではドラム8上を積層体7が通るようになされており、積層体7は一端昇温され、その後温度低下の少ないまま加熱ブレスロール4に送られる。加熱ブレスロール4は二つの加熱ロールと、油圧シリンダ6からなり、送られた積層体7は加熱ロール4に挟まれ、加熱されながら油圧シリンダ6により加圧される。加熱加圧された積層体7は、その後巻取り手段5（ロール）により巻き取られる。

【0013】このようにして形成された積層体7は、少

ないブレス回数、軽いブレス圧で高密度の高い平滑な表面を有する電池電極となる。本発明はこれらの装置に制限されるものではなく、予備加熱部分から加熱ブレスロールにいたるまでの温度低下が小さければ小さいほど良い。

【0014】

【実施例1】カーボン負極活物質をポリフッ化ビニリデンが活物質に対し10重量部になるようにN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液に添加しスラリーを得た。このスラリーを15μmの銅箔上の片面に塗布し乾燥固化して130μmの塗膜を得た。

【0015】この塗膜を図1に示した加圧プレス機で予備加熱、加熱ブレスロールの温度を120℃に設定して計7回ブレスを行った。各ブレス毎の活物質高密度の変化を図3に示す。

【0016】

【実施例2】実施例1において図1に示す加圧プレス機の加熱ブレスロールを室温で使用した以外は同じ方法でブレスした結果の活物質高密度の変化を図3に示す。

【0017】

【実施例3】正極活物質としてのリチウムのコバルト酸複合酸化物に導電剤として鱗片状グラファイトとアセチレンブラックを2.5重量部ずつ添加してコンパウンドとした。次にこのコンパウンドに対し3重量部となるようにフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を添加してスラリーを得た。このスラリーを15μmのアルミ箔上の両面に塗布し乾燥固化して240μmの塗膜を得た。得られた塗膜を図1に示した加圧プレス機で予備加熱、加熱ブレスロールの温度を120℃に設定して線圧100kg/cm、200kg/cm、300kg/cm、400kg/cmの4水準のブレス圧力条件でそれぞれ3回ブレスした。その時の正極活物質高密度の変化を図4に示す。

【0018】

【実施例4】実施例3において図1に示す加圧プレス機の加熱ブレスロールを室温で使用した以外は同じ方法でブレスした結果の正極活物質高密度の変化を図3に示す。

【0019】

【比較例1】実施例1において図1に示す加圧プレス機の予備加熱部を使用しない以外は同じ方法でブレスした結果の活物質高密度の変化を図3に示す。

【0020】

【比較例2】実施例1において図1に示す加圧プレス機の予備加熱部を使用せず、しかもロールブレスを加熱しないで使用した以外は同じ方法でブレスした結果の活物質高密度の変化を図3に示す。

【0021】

【比較例3】実施例3において図1に示す加圧プレス機の予備加熱部を使用せず、しかもロールブレスを加熱し

ないで使用した以外は同じ方法でプレスした結果の正極活物質嵩密度の変化を図4に示す。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、少ないプレス回数、軽いプレス圧で嵩密度が高く、平滑な表面を有する電池電極が容易に得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池電極作成装置の概略断面図である。

【図2】電池電極作成装置を構成する予備加熱部の概略断面図である。

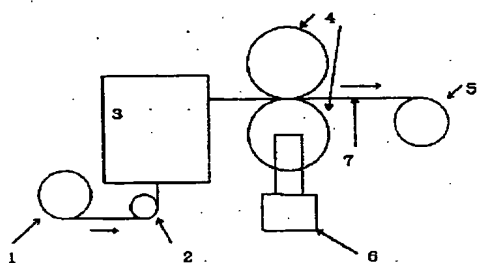
【図3】本発明の電池電極作成装置を用いた時の嵩密度のプレス回数にともなう変化を示す図である。 *

*【図4】本発明の電池電極作成装置を用いた時の嵩密度のプレス条件に伴う変化を示す図である。

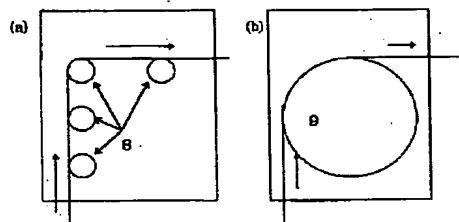
【符号の説明】

- 1 巻だしロール
- 2 ガイド
- 3 予備加熱部
- 4 加熱プレスロール
- 5 巻取りロール
- 6 油圧シリンダー
- 7 積層体
- 8 加熱ドラム（小径）
- 9 加熱ドラム（大径）

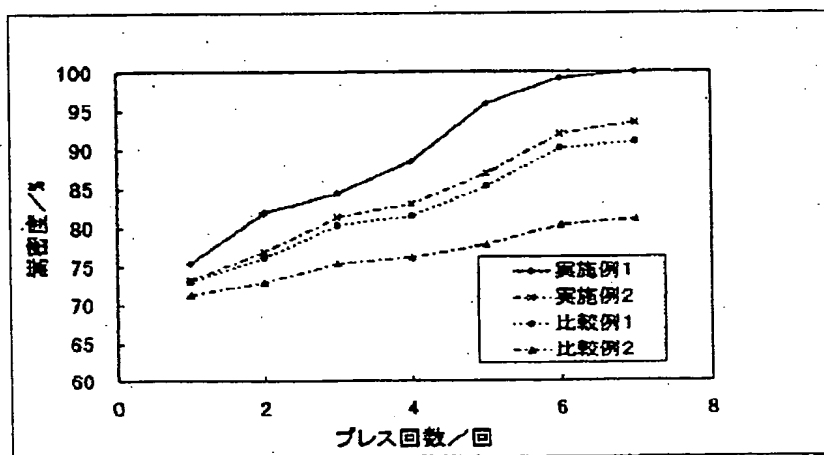
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

